

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-265040

(43)Date of publication of application : 28.09.2001

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

G03G 9/08

(21)Application number : 2000-071738

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 15.03.2000

(72)Inventor : SHIBATA TOYOKO
SAKIMURA TOMOKO

(54) IMAGE FORMING METHOD, IMAGE FORMING DEVICE AND PROCESS CARTRIDGE USED IN THE DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method and an image forming device in which cleaning performance is retained over a long period of time and a good electrophotographic image free from image defects can be formed and to provide a process cartridge used in the image forming device.

SOLUTION: The objective electrophotographic photoreceptor has at least a photosensitive layer and a protective layer on an electrically conductive substrate and the surface of the photoreceptor has 1.5 nm to 0.1 μm average surface roughness (R_a) within 5 μm around measured with an atomic force microscope. In the image forming method, image forming is carried out while supplying a metallic salt of a fatty acid to the surface of the photoreceptor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(2)

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-265040
(P2001-265040A)
(43) 公開日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(5) Int.Cl. ⁷		識別記号		P I		Fターム ¹ (参考)	
G 0 3 G	5 / 1 4 7	5 0 2	5 0 2	5 / 1 4 7	5 0 2	2 H 0 0 5	
		5 0 4	5 0 4		5 0 4	2 H 0 6 8	
	9 / 0 8	3 7 2	3 7 2	9 / 0 8	3 7 2		
審査請求 未請求		請求項の数10		O L		(全 19 頁)	

(21) 出願番号	特開2000-71738 (P2000-71738)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号 芝田 豊子 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
(22) 出願日	平成12年3月15日 (2000.3.15)	(72) 発明者	▲崎▼村 友子 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
		Fターム (参考)	2B005 AA08 C425 CA30 EA03 2D068 AA03 AA04 AA05 AA08 AA09 AA21 BA04 BA05 BA12 BA60 BB33 CA06 CA33 CA37 CA60 FA01 FA03 FA30 FC15

(54) 【発明の名称】 画像形成方法、画像形成装置、及び該装置に用いられるプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】 本発明は長年に亘ってクリーニンング性能を保持し、画像不良がなく、良好な電子写真画像を形成できる画像形成方法、画像形成装置を提供することにある、また該画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジを提供することである。

【解決手段】 電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有し、該電子写真感光体の表面が原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均面粗さ(Ra)が1.5nm以上0.1μm以下であり、該電子写真感光体表面に脂肪酸金属塩を供給しながら画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子写真感光体上の潜像を現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナーをクリーニンングレードを用いてクリーニンングを行う工程を有する画像形成方法において、該電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有し、該電子写真感光体の表面が原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均面粗さ(Ra)が1.5nm以上0.1μm以下であり、該電子写真感光体表面に脂肪酸金属塩を供給しながら画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記現像剤に脂肪酸金属塩を含有することを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 電子写真感光体上の潜像を現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナーをクリーニンングレード及びクリーニンング補助材を用いてクリーニンングを行う画像形成方法において、該電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有し、該電子写真感光体の表面が原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均面粗さ(Ra)が1.5nm以上0.1μm以下であり、該クリーニンング補助材を介して該電子写真感光体表面に脂肪酸金属塩を供給しながら画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 前記電子写真感光体の保護層が、水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、又は該有機ケイ素化合物の縮合生成物と水酸基を有する電荷論逆性難化化合物を反応させて得られる架橋構造を有するシロキサン系樹脂であることを特徴とする請求項1〜3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項5】 前記保護層が酸化防止剤を含有することと特徴とする請求項1〜4のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項6】 前記脂肪酸金属塩がフローデスターの流出速度が5.0×10⁻⁴(ml/sec)以上の脂肪酸金属塩であることを特徴とする請求項1〜5のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項7】 電子写真感光体上の潜像を現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナーをクリーニンングレードを用いてクリーニンングを行う工程を有する画像形成装置において、該電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有し、該電子写真感光体の表面が原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均面粗さ(Ra)が1.5nm以上0.1μm以下であり、該電子写真感光体表面に脂肪酸金属塩を供給しながら画像形成を行うことを特徴とする画像形成装置。

【請求項8】 前記現像剤が脂肪酸金属塩を含有することを特徴とする請求項7に記載の画像形成装置。

【請求項9】 電子写真感光体上の潜像を現像剤により

2

現像し、該現像により顕像化されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナーをクリーニンングレード及びクリーニンング補助材を用いてクリーニンングを行う画像形成装置において、該電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有し、該電子写真感光体の表面が原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均面粗さ(Ra)が1.5nm以上0.1μm以下であり、該クリーニンング補助材を介して該電子写真感光体表面に脂肪酸金属塩を供給しながら画像形成を行うことを特徴とする画像形成装置。

【請求項10】 請求項7〜9のいずれか1項に記載の画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジが、少なくとも原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均面粗さ(Ra)が1.5nm以上0.1μm以下の表面粗さを有する電子写真感光体と脂肪酸金属塩を含有する現像剤を一体として有しており、該画像形成装置に出入し入れ可能に設計されたことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】 本発明は、画像形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジ及び電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真感光体は有機光導電性物質を含有する有機感光体が最も広く用いられている。有機感光体は可視光から赤外光まで各種光源光線に対応した材料が開発し易いこと、環境汚染のない材料を選択できること、製造コストが安いこと等が他の感光体に対して有る点であるが、唯一の欠点は機械的強度が弱く、多数枚の複写やプリント時に感光体表面の劣化や傷の発生がある事である。

【0003】 又、前記有機感光体は残留トナーの除去に用いられるクリーニンングブレードとの摩擦抵抗が大きく、前記感光体の表面がクリーニンングにより磨耗したり、或いは感光体表面を著しく傷つけてしまう。このような問題を解決する1つの方法として、現像剤中に脂肪酸金属塩を添加し、現像を介して感光体表面に脂肪酸金属塩の薄層を形成し、クリーニンングブレードとの摩擦抵抗を下げようとする試みがなされた。しかしながら、この方法では従来の有機感光体の表面はこのような機械的磨耗による顕著減耗が大きく、脂肪酸金属塩の薄層を形成したことよる摩擦抵抗の低下も一時的な効果でしかなかった。

【0004】 前記機械的磨耗による顕著減耗を改善する方法として、本研究者等は電荷伝送性ポリシロキサン硬化樹脂を感光体の表面層として提案してきた(特開平11-70308号)。この表面層を有する感光体は耐摩擦特性、及び耐環境特性(温度や湿度に対する静電特性の変化)は改善されるが、クリーニンングブレードとの

50

(3)

摩耗抵抗が大きく、特に高電圧高電環境（以後HH環境と云う）において、ブレードめくれやクリーニング性能が低下するといった問題が発生することが判明した。

【0005】一方、感光体とクリーニングブレードとの摩擦抵抗を低下させる方法として、感光体の表面層にミクロン或いはサブミクロンの大きさの凹凸を形成することが提案されている。例えば、感光体の表面層に数ミクロンの大きさの無機或いは有機粒子を添加し、表面を荒らす提案がなされてきた。感光体の表面に対して比較的大きい凹凸はHH環境等ではトナーや紙粉がしっかり感光体表面に付着しているもので、しばしばクリーニング不良の原因となる。

【0006】
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記問題を解決し、長期に亘ってクリーニング性能を保持し、画像不良がなく、良好な電子写真画像を形成できる画像形成方法、画像形成装置を提供することにある、また該画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジを提供することである。

【0007】
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題を解決のため鋭意努力した結果、本発明の目的は下記の構成のいずれかを用いることにより達成されることを見出した。

【0008】1、電子写真感光体上の潜像を現像剤により現像し、該現像剤により顕像化されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナーをクリーニングブレードを用いてクリーニングを行う工程を有する画像形成方法において、該電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有し、該電子写真感光体の表面が原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均粗さ（Ra）が1、5nm以上0、1μm以下であり、該電子写真感光体表面に脂肪族金属塩を供給しながら画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【0009】2、前記現像剤が脂肪族金属塩を含有することを特徴とする前記1に記載の画像形成方法。

【0010】3、電子写真感光体上の潜像を現像剤により現像し、該現像剤により顕像化されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナーをクリーニングブレード及びクリーニング補助部材を用いてクリーニングを行う画像形成方法において、該電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有し、該電子写真感光体の表面が原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均粗さ（Ra）が1、5nm以上0、1μm以下であり、該クリーニング補助部材を介して該電子写真感光体表面に脂肪族金属塩を供給しながら

画像形成を行うことを特徴とする画像形成方法。

【0011】4、前記電子写真感光体の保護層が、水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、又は該有機ケイ素化合物の縮合生成物と水酸基を有する電荷輸送性能化化合物を反応させて得られる架橋構造を有するシロキサン系樹脂であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0012】5、前記保護層が酸化防止剤を含有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0013】6、前記脂肪族金属塩がフロアデスターの流出速度が5、0×10⁻⁴（m1/sec）以上の脂肪族金属塩であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0014】7、電子写真感光体上の潜像を現像剤により現像し、該現像剤により顕像化されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナーをクリーニングブレードを用いてクリーニングを行う工程を有する画像形成装置において、該電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有し、該電子写真感光体の表面が原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均粗さ（Ra）が1、5nm以上0、1μm以下であり、該電子写真感光体表面に脂肪族金属塩を供給しながら画像形成を行うことを特徴とする画像形成装置。

【0015】8、前記現像剤が脂肪族金属塩を含有することを特徴とする前記7に記載の画像形成装置。

【0016】9、電子写真感光体上の潜像を現像剤により現像し、該現像剤により顕像化されたトナー像を記録材に転写後、該感光体上に残留するトナーをクリーニングブレード及びクリーニング補助部材を用いてクリーニングを行う画像形成装置において、該電子写真感光体が導電性支持体上に少なくとも感光層及び保護層を有し、該電子写真感光体の表面が原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均粗さ（Ra）が1、5nm以上0、1μm以下であり、該クリーニング補助部材を介して該電子写真感光体表面に脂肪族金属塩を供給しながら画像形成を行うことを特徴とする画像形成装置。

【0017】10、前記7～9のいずれか1項に記載の画像形成装置に用いられるプロセスカートリッジが、少なくとも原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均粗さ（Ra）が1、5nm以上0、1μm以下の表面を有する電子写真感光体と脂肪族金属塩を含有する現像剤を一体として有しており、該画像形成装置に出入れ可能に取付されたことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【0018】以下に本発明について詳細に説明する。本発明は電子写真感光体（以下単に感光体とも云う）の表面に感光層や膜厚やトナーの大きさに比し非常に小さい凹凸を設け、この感光体を用いたことを特徴としている。即ち、本発明は電子写真感光体の表面が原子間力顕

(4)

微鏡を用いて測定した5μm四方の平均面粗さ（Ra）が1、5nm以上0、1μm以下となるような保護層を有する電子写真感光体と脂肪族金属塩との親和性が特異的に向上し、感光体表面に均一に脂肪族金属塩の薄膜を効果的に形成し、クリーニング性能の良好な画像形成方法、画像形成装置を見出して達成されたものである。この技術の具体的な実施手段について以下詳細に記述する。

【0019】本発明の感光体表面粗さは原子間力顕微鏡を用いて測定される。この測定方法を以下に説明する。

【0020】原子間力顕微鏡（AFM）：走査型プローブ顕微鏡SPI3800N、多機能型ユニットSPA400（セイコーインスツルメンツ（株）製）

測定モード：ダイナミックフオースモード（DFMモード）

カンチレバー：S11-DF20（シリコン製）バネ定数20N/m、固有周波数135KHz）

測定エリア：5×5μm

前記DFMモードとはある周波数（カンチレバーに固有の周波数）でカンチレバーを振動させ、近づいてくる試料に対し、即丈的に接触し振動振幅の減少によって表面の形状を表示するモード。このDFMモードは感光体表面に非接触で測定するため感光体表面を傷つけることなく、元の形状を保ったまま測定できる。

【0021】平均面粗さ（Ra）：JISB601で定義されている中心線粗さRaを測定面に対し適用できるより三次元に拡張したもので「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」であり下式により表される。

【数1】
$$Ra = \frac{1}{S_0} \sqrt{\int_0^X \int_0^Y |F(X, Y) - Z_0|^2 dXdY}$$

【0023】指定面とは全測定面であり、本発明では5μm四方の測定面（XY平面）を指す。

【0024】全測定面Zは次式で求められる。

$$Z = F(X, Y)$$

$$S_0$$
は次式で求められる。
$$S_0 = X \times Y$$

【0025】 $S_0 = X \times Y$
基準面：Zデータの平均値をZ₀とするとZ = Z₀で表される面（XY平面と平行）
 Z_0 は次式で求められる。
$$Z_0 = \frac{1}{S_0} \sqrt{\int_0^X \int_0^Y F(X, Y) dXdY}$$

【数2】

【0027】次に、このような表面形状を有する本発明の感光体の保護層構成について記載する。

【0028】（保護層）本発明の保護層は水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、又は該有機ケ

(5)

イ素化合物の縮合生成物と水酸基を有する電荷輸送性化合物、及び5nm～500nmの無機金属酸化物粒子を含有する組成物と塗布・乾燥させて得られる。

【0029】前記有機ケイ素化合物は代表的には下記一般式（1）で表される有機ケイ素化合物を原料とした塗布組成物を塗布乾燥することにより形成される。これらの原料は水溶性溶媒中で加水分解とその後に主たる縮合反応により、溶媒中で有機ケイ素化合物の縮合物（オリゴマー）を形成する。これら塗布組成物を塗布・乾燥することにより、3次元網目構造を形成したシロキサン系樹脂を含有する樹脂層を形成することができる。

【0030】一般式（1）
$$(R)_n-Si-(X)_{4-n}$$

式中、Siはケイ素原子、Rは該ケイ素原子に炭素が直接結合した形の有機基を表し、Xは水酸基又は加水分解性基を表し、nは0～3の整数を表す。

【0031】一般式（1）で表される有機ケイ素化合物において、Rで示されるケイ素に炭素が直接結合した形の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、プフェニル等のアリール基、γ-グリシドキシプロピル、β-（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチル等の含エポキシ基、γ-アクリロキシプロピル、γ-メタアクリロキシプロピルの含（メタ）アクリロイル基、γ-ヒドロキシプロピルの含（メタ）アクリロイル基、γ-ヒドロキシプロピル、2、3-ジヒドロキシプロピル、α-ヒドロキシプロピル等の含水酸基、ビニル、プロペニル等の含ビニル基、γ-メルカプトプロピル等の含メルカプト基、γ-アミノプロピルの含アミノ基、γ-アミノエチル）-γ-アミノプロピル等の含アミノ基、γ-クロロプロピル、1、2-トリフルオロプロピル、ノナフルオロヘキシル、パーフルオロオクチルエチル等の含ハロゲン基、その他のニトロ、シアノ置換アルキル基を挙げられる。特にメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基が好ましい。又Xの加水分解性基としてはメトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、ハロゲン基、アシルオキシ基が挙げられる。特に炭素数6以下のアルコキシ基が好ましい。

【0032】前記保護層は更に、下記一般式（2）で示された電荷輸送性化合物と前記有機ケイ素化合物又は該化合物等との縮合反応により、該保護層を電荷輸送性を有する構造単位を含むシロキサン系樹脂層にする事により、該樹脂層の残留電位上昇を小さく抑えることができる。

【0033】一般式（2）
$$B-(R)^m-ZH$$

式中、Bは電荷輸送性能を有する構造単位を含む1個又は多量の基を表し、Rは単結合又は2価のアルキレン基を表し、Zは酸素原子、硫黄原子又はNHを表し、mは1～4の整数を表す。

【0034】一般式（2）のBは電荷輸送性化合物構造

(5)

7
を含む1面以上の基である。ここでBが電荷輸送性化合物構造を含むとは、一般式(2)中の(R¹-Z^H)基を除いた化合物構造が電荷輸送性を有しているか、又は前記一般式(2)中の(R¹-Z^H)基を水素原子で置換したBHの化合物が電荷輸送性を有する事を意味する。

【0035】尚、前記の電荷輸送性化合物とは電子或いは正孔のドリフト移動度を有する性質を示す化合物であり、又別の定義としてはTime-Of-Flight電法などの電荷輸送性を検知できる公知の方法により電荷輸送に起因する検出電流が得られる化合物として定義できる。

【0036】本発明の保護層は前記電荷輸送性を有する構造単位を含むシロキサン系樹脂層中に5nm～500nmの無機金属酸化物粒子を含有させることにより、原子間力顕微鏡を用いて測定した5μm四方の平均面積さ(Ra)測定において、1.5nm以上0.1μm以下であるような表面を有する感光体を作製する事ができる。即ち、本発明の保護層は水酸基或いは加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、又は該有機ケイ素化合物の縮合生成物と水酸基を有する電荷輸送性化合物、及び5nm～500nmの無機金属酸化物粒子を含有する組成物とを均布、配向させて得られる電荷輸送性を有する複合化された樹脂層が好ましい。

【0037】前記5nmから500nmの金属酸化物粒子は通常は液相法によって合成される。金属原子の例としてはSi、Ti、Al、Cr、Zr、Sn、Fe、Mg、Mn、Ni、Cuなどが挙げられる。これらの金属酸化物粒子はコロイド粒子として得ることができ、

【0038】前記金属酸化物粒子のコロイド粒子は通常の一般式で表される金属アルコキシド又は金属アリーロキシド等の金属オキシドより合成することができ

る。
【0039】M(OR)₄
Mは金属原子、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、フェニル基、ベンジル基を表す。

【0040】該コロイド粒子はゾル-ゲル工程を経て得ることができる。ゾル-ゲル工程において、はじめに、ゾルは触媒の存在下アルコール/水性溶液中に金属オキシドを懸濁することによって得られる。該溶液内の金属オキシドは加水分解を受けて、ゲル構造に縮合する。ゲルは縮合され、沈殿した金属酸化物粒子のコロイド粒子を形成する。

【0041】又、前記金属酸化物粒子は該粒子表面に前記有機ケイ素化合物と反応性を有する化合物基を有することが好ましい。該反応性を有する化合物基としては、例えば水酸基、アミノ基等が挙げられる。このような反

8

応性基を有する金属酸化物粒子を用いることにより、本発明の保護層は前記シロキサン系樹脂と被金属酸化物粒子表面が化学結合をした複合化された樹脂層を形成し、強度と弾性を増強した樹脂層となり、該樹脂層を感光体の保護層として用いるとブレードクリーニング等の擦過に対して摩耗しにくい、電子写真特性の良好な膜を形成する。

【0042】前記水酸基又は加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、及び水酸基又は加水分解性基を有する有機ケイ素化合物から形成された縮合物との総量(H)と前記一般式(2)の化合物の量(1)の比としては、質量比で100:3～50:100であることが好ましく、より好ましくは100:10～50:100の間である。

【0043】また前記金属酸化物粒子の添加量(J)は前記総量(H)+化合物の量(1)の総質量100部に對し(1)を1～30質量部を用いることが好ましい。

【0044】前記総量(H)成分が前記の範囲内で使用されると、本発明の感光体表面層の硬度が高く且つ弾力性がある。(J)成分の金属酸化物粒子が1質量部より少ないと前記平均面積さ(Ra)が1.5nmより小さくなりやすく、30質量部より多く用いると前記平均面積さ(Ra)が0.1μmより大きくなりやすい。一方、前記化合物の量(1)が前記の範囲内で使用されると感度を残像電位特性等の電子写真特性が良好であり、前記感光体表面層の硬度が高い。

【0045】前記のシロキサン系樹脂層を形成するには縮合反応を促進するために縮合触媒を用いることが好ましい。ここで用いられる縮合触媒とは縮合反応に接触的に作用する触媒、及び縮合反応の反応平衡を生成系に移動させる働きをするものの少なくともいずれか一方の作用をもつものであるべき。

【0046】具体的な縮合触媒としては酸、金属酸化物、金属塩、アルキルアミノシラン化合物など従来のシリコンハードコート材料に用いられてきた公知の触媒を用いることができる。例えば、有機カルボン酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸及びチオシアン酸の各アルカリ金属塩、有機アミン塩(水酸化テトラメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムアセテート)、スズ有機酸塩(スタンナスオクトエート、ジブチルチンジエセテート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンメルカプタド、ジブチルチンチオカルボキシレート、ジブチルチンマリエート等)等が挙げられる。

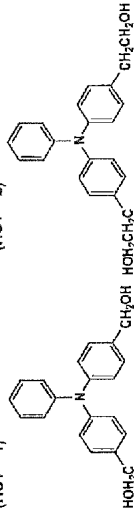
【0047】以下に前記一般式(2)で表される好ましい化合物例を挙げる。

【0048】

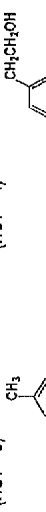
【化1】

(6)

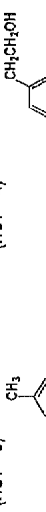
9
(HCT-1)



(HCT-3)



(HCT-4)



(HCT-5)



【0049】

【化2】

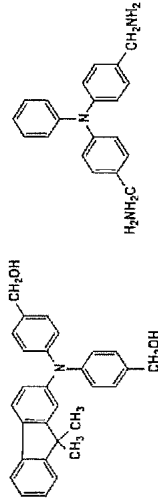
10

(7)

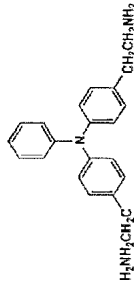
11

12

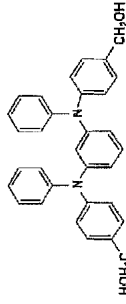
(HCT-7)



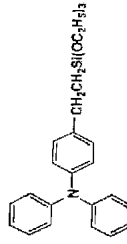
(HCT-8)



(HCT-9)



(HCT-10)



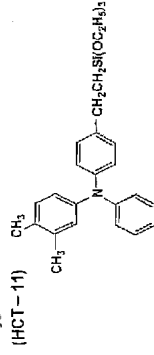
【0050】

【化3】

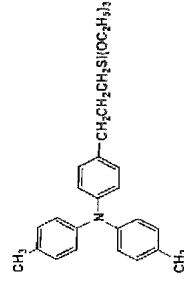
(8)

13

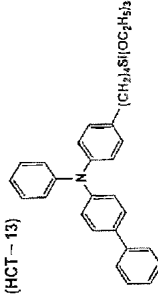
14



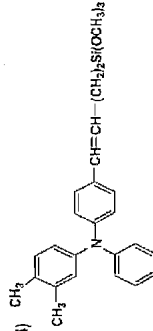
(HCT-12)



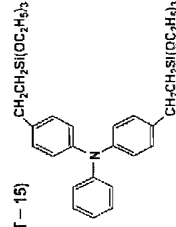
(HCT-13)



(HCT-14)



(HCT-15)



【0051】一般的には、アルコキシシランを有する組成物又はアルコキシシランと金属酸化物粒子を有する組成物の縮合反応により3次元網目構造を形成することができる。

【0052】本発明の保護層には酸化防止剤を含有させることが好ましい。該酸化防止剤とは、その代差的なものでは電子写真感光体中ないしは感光体表面に存在する自働酸化性物質に対して、光、熱、放電等の条件下で酸素の作用を防止しないし、抑制する性質を有する物質である。詳しくは下記の化合物群が挙げられる。

【0053】(1) ラジカル連鎖禁止剤

・フェノール系酸化防止剤

・ヒンダードフェノール系

・アミン系酸化防止剤

・ヒンダードアミン系

・ジアリルジアミン系

・ジアリルアミン系

・ハイドロキノン系酸化防止剤

(2) 過酸化物分解剤

・硫黄系酸化防止剤 (チオエーテル類)

・炭酸系酸化防止剤 (亜炭酸エステル類)

上記酸化防止剤のうちでは、(1) のラジカル連鎖禁止剤が良く、特にヒンダードフェノール系或いはヒンダードアミン系酸化防止剤が好ましい。又、2種以上のものを併用してもよく、例えば(1) のヒンダードフェノール系酸化防止剤と(2) のチオエーテル類の酸化防止剤との併用も良い。更に、分子中に上記構造単位、例えばヒンダードフェノール構造単位とヒンダードアミン構造単位を含んでいるものでも良い。

【0054】前記酸化防止剤の中でも特にヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系酸化防止剤は高温高湿時のカブリの発生や画像ボケ防止に特に効果がある。

【0055】ヒンダードフェノール系或いはヒンダードアミン系酸化防止剤の保護層中の含有量は0.01~2

(9)

15

0質量%が好ましい。0.01質量%未満だと高濃高電時のカブリや画像ボケに効果がなく、20質量%より多い含有量では保護層中の電荷輸送能の低下がおり、残留電位が増加しやすくなり、又順強度の低下が発生する。

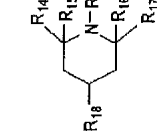
【0056】又、前記酸化防止剤は下層の電荷発生層或いは電荷輸送層、中間層等にも必要により含有させて良い。これらの層への前記酸化防止剤の添付量は各層に対して、0.01～20質量%が好ましい。

【0057】ここでヒンダードフェノールとはフェノール化合物の水酸基に対しオルト位置に分岐アルキル基を有する化合物類及びその誘導体を言う(但し、水酸基がアルコキシに変成されていても良い)。

【0058】ヒンダードアミン系とはN原子近傍にかさ高い有機基を有する化合物である。かさ高い有機基としては分岐状アルキル基があり、例えばt-ブチル基が好ましい。例えば下記構造式で示される有機基を有する化合物類が好ましい。

【0059】

【化4】



20

【0060】式中のR₁₃は水素原子又は1個の有機基、R₁₄、R₁₅、R₁₆はアルキル基、R₁₇は水素原子、水酸基又は1個の有機基を示す。

【0061】ヒンダードフェノール部分構造を持つ酸化防止剤としては、例えば特開平1-118137号(P7～P14)記載の化合物が挙げられるが本発明はこれに限定されるものではない。

【0062】ヒンダードアミン部分構造を持つ酸化防止剤としては、例えば特開平1-118138号(P7～P9)記載の化合物も挙げられるが本発明はこれに限定されるものではない。

【0063】有機リン化合物としては、例えば、一般式RO-P(OR)₃で表される化合物で代表的なものとして下記のものがある。尚、ここにおいてRは水素

【化6】

16

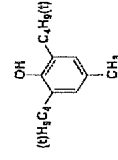
原子、各々置換もしくは未置換のアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。

【0064】有機硫黄系化合物としては、例えば、一般式R-S-Rで表される化合物で代表的なものとして下記のものがある。尚、ここにおいてRは水素原子、各々置換もしくは未置換のアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。

【0065】以下に代表的な酸化防止剤の化合物例を挙げる。

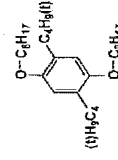
【0066】

【化5】

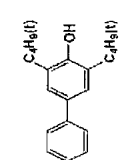


1-1

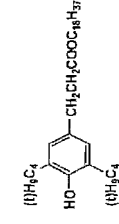
1-2



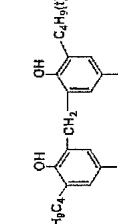
1-3



1-4



1-5

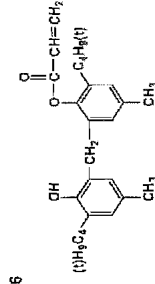


【0067】

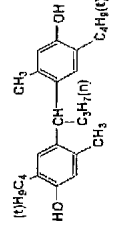
(10)

17

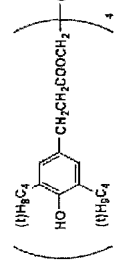
1-6



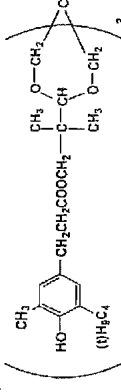
1-7



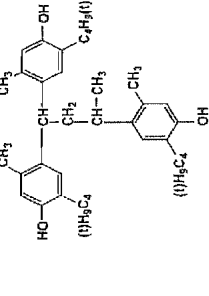
1-8



1-9



1-10



【0068】

【化7】

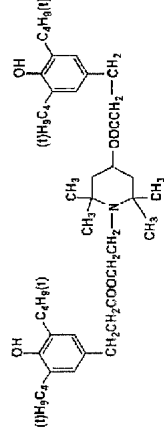
40

(11)

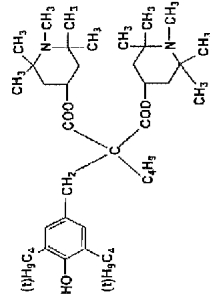
19

20

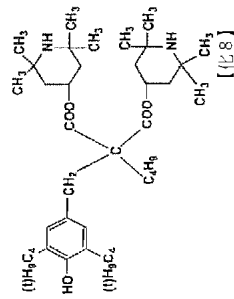
2-1



2-2



2-3



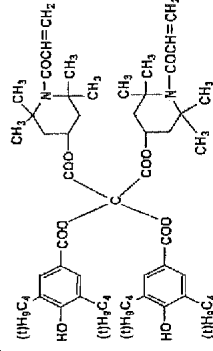
【0069】

(12)

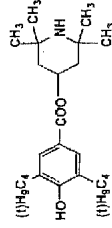
21

22

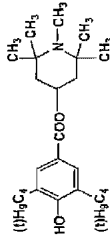
2-4



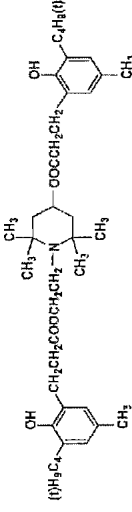
2-5



2-6



2-7



【0070】次に、前記保護層以外の本発明の感光体構 30
成について記載する。本発明の電子写真感光体の層構成
は、特に限定はないが、電荷発生層、電荷輸送層、或い
は電荷発生・電荷輸送層（電荷発生と電荷輸送の機能を
同一層に有する層）等の感光層とその上に保護層を塗設
した構成をとるのが好ましい。

【0071】以下に本発明に用いられる感光体の構成に
ついて記載する。
導電性支持体

本発明の感光体に用いられる導電性支持体としてはシー
ト状、円筒状のどちらを用いても良いが、画像形成装置 40
をコンパクトに設計するために円筒状導電性支持体の
方が好ましい。

【0072】本発明の円筒状導電性支持体とは回転する
ことによりエンドレスに画像を形成できるに必要な円筒
状の支持体を意味し、真直度で0.1mm以下、張れ
0.1mm以下の範囲にある導電性の支持体が好まし
い。この真直度及び張れの範囲を超えると、良好な画像
形成が困難になる。

【0073】導電性の材料としてはアルミニウム、ニッ
ケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化銅、酸 50

化インジウムなどを蒸着したプラスチックスドラム、又
は導電性物質を塗布した紙・プラスチックスドラムを使用
することができる。導電性支持体としては常温で比抵抗
10³Ω・cm以下が好ましい。

【0074】本発明で用いられる導電性支持体は、その
表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを
用いても良い。アルマイト処理は、通常例えばクロム
酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硝酸、スルファミン酸等
の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最
も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場
合、硫酸濃度は100～200g/l、アルミニウムイ
オン濃度は1～10g/l、液温は20℃前後、印加電
圧は約20Vで行うのが好ましいが、これに限定される
ものではない。又、陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常2
0μm以下、特に10μm以下が好ましい。

【0075】中間層

本発明においては導電性支持体と感光層の間に、バリア
ー機能を備えた中間層を設けることもできる。

【0076】本発明においては導電性支持体と前記感光
層との接着性改良、或いは該支持体からの電荷注入を
防止するために、該支持体と前記感光層の間に中間層

(15)

27

20～60（20℃、5.0±5.0RHの条件下）のポリウレタンゴムが好ましい。反発弾性が2.0未満だとクリーニング性が十分にでなく、6.0を越えたとブレードメタレが発生しやすい（ウレタンゴム物性値はJIS-K6301に準じる）。

【0100】図2は本発明の画像形成装置の1例としての電子写真画像形成装置の断面図である。

【0101】図2に於いて50は像担持体である感光体ドラム（感光体）で、有機感光層をドラム上に塗布し、その上に本発明の樹脂層を塗設した感光体で、接合され、時計方向に駆動回転される。52はスロトロンの帯電器で、感光体ドラム50周面に対し一様な帯電をコロナ放電によって与えられる。この帯電器52による帯電に先だって、前面像形成での感光体の層態をなくすために発光ダイオード等を用いた露光部51による露光を行って感光体周面の除電をしてもよい。

【0102】感光体への一様帯電のち露光器53により画像信号に基づいた露光が行われる。この図の像露光器53は図示しないレーザダイオードを露光光源とする。回転するポリゴンミラー531、fθレンズ等を経て反射ミラー542により光路を曲げられた光により感光体ドラム上の走査がなされ、静電潜像が形成される。

【0103】その静電潜像は次いで現像器54で現像される。感光体ドラム50周材にはトナーとキャリアとかからなる現像剤を内蔵した現像器54が設けられていて、マグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブ541によって現像が行われる。現像剤は、例えば前述のフエライトをコアとしてそのまわりに絶縁性樹脂をコーティングしたキャリアと、前述のステレンアクリル系樹脂を主材料としてカーボンブラック等の着色剤と帯電制御剤と本発明の低分分子量ポリオレフィンからなる着色粒子に、シリカ、酸化チタン等を外添したトナーとからなるもので、現像剤は層形成手段によって現像スリーブ541上に10.0～60.0μmの層厚に規制されて現像域へと転送され、現像が行われる。この時通常は感光体ドラム50と現像スリーブ541の間に直流バイアス、必要に応じて交流バイアス電圧をかけて現像が行われる。また、現像剤は感光体に対して接触あるいは非接触の状態で現像される。

【0104】記録紙Pは画像形成後、転写のタイミングの整った時点で給紙ローラー57の回転作動により転写部へ給紙される。

【0105】転写域においては転写のタイミングに同期して感光体ドラム50の周面に転写ローラー（転写器）58が圧接され、給紙された記録紙Pを挟着して転写される。

【0106】次いで記録紙Pは転写ローラーとはほぼ同時に圧接状態とされた分離ブラシ（分離器）59によって除電がなされ、感光体ドラム50の周面により分離して

28

定着装置60に搬送され、熱ローラー601と圧着ローラー602の加熱、加圧によってトナーを溶着したのち排紙ローラー61を介して装置外部に排出される。なお前記の転写ローラー58及び分離ブラシ59は記録紙Pの通過後感光体ドラム50の周面より逆巻駆動して次なるトナー像の形成に備える。

【0107】一方記録紙Pを分離した後の感光体ドラム50は、クリーニング器62のブレード621の圧接により残留トナーを除去、清掃し、再び露光部51による除電と帯電器52による帯電を受けて次なる画像形成のプロセスに入る。

【0108】尚、70は感光体、帯電器、転写器、分離器及びクリーニング器が一体化されている着脱可能なプロセスカートリッジである。

【0109】電子写真画像形成装置としては、上述の感光体と、現像器、クリーニング器等の構成要素をプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。又、帯電器、像露光器、現像器、転写又は分離器、及びクリーニング器の少なくとも1つを感光体とともに一体に支持してプロセスカートリッジを形成し、装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成としても良い。

【0110】プロセスカートリッジには、一般には以下に示す一体型カートリッジ及び分離型カートリッジがある。一体型カートリッジとは、帯電器、像露光器、現像器、転写又は分離器、及びクリーニング器の少なくとも1つを感光体とともに一体に構成し、装置本体に着脱可能な構成とされている帯電器、像露光器、現像器、転写又は分離器、及びクリーニング器であるが、装置本体に着脱可能な構成であり、装置本体に組み込まれた時には感光体と一体化される。本発明におけるプロセスカートリッジは上記双方のタイプのカートリッジを含む。

【0111】次に、転写紙は代表的には普通紙であるが、理像剤の未定着像を転写可能なものなら、時に限定されず、OHP用のPETベース等も無論含まれる。

【0112】露光は、電子写真画像形成装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光を感光体に照射すること、或いはセンサーで原稿を読取り信号化し、この信号に従ってレーザービームの走査、LEDアレイの駆動、又は液晶シャッターアレイの駆動を行い感光体に光を照射することなどにより行われる。

【0113】尚、ファクシミリプリンターとして使用する場合には、像露光器53は受信データをプリントするための露光を行うことになる。

【0114】本発明の電子写真感光体は、複写機、レーザプリンター、LEDプリンター、液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置 般に適用し得るものであ

(16)

29

るが、更には電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、転写印刷、製版、ファクシミリ等の装置にも広く適用し得るものである。

【0115】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0116】（1）感光体の作製

感光体1の作製

塗布装置として、メチルトリメチキシラン3.0部、ジメチルジメチキシラン1.6部に、2.5%酢酸水溶液1.7部、tert.-ブタノール1.50部を加え、室温にて1.6時間加水分解反応させた。その後、酸化防止剤（例示化合物2-1）1部、電荷輸送基構造単位含有化合物（HCT-3）2.0部、コロイダルシリカ（数平均粒径1.5nm、メタノール分散品、固形分30質量%）4.0部、硬化触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート1部を加えて溶解し保護層塗布液を作製した。

【0117】次に感光体作製として、正筒形アルミドラム上に、チタンキレート化合物「TC-750」（松本製薬社）2.0部、シランカップリング剤「KBM-503」（信越化学社）1.3部をイソブチルアルコール：水＝10.0：3の混合溶媒10.0部に溶解した中間塗液を塗布塗布し、150℃；30分加熱硬化して乾燥膜厚1.0μmの中間層を設けた。

【0118】その上に、電荷発生物質としてX線回折におけるブラッグ角2θが9.5度、24.1度、27.2度を有するチタニルフクロシアニン6部、シリコン樹脂「KR-5240」（信越化学社製）7部、酢酸t-ブチル2.0部をサンドグラインダーを用いて分散した塗布液を浸漬塗布して、乾燥膜厚0.3μmの電荷発生層を形成した。

【0119】次いで電荷輸送物質として（CT-1）2.0部、酸化防止剤（例示化合物2-1）5部、ビスフエノルZ型ポリカーボネート「バンライTTS-2050」（帝人化成（株）製）3.0部を1,2-ジクロロエタン20.0部に溶解した塗布液を、電荷発生層上に円形スライドホッパーにて塗布して、乾燥膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

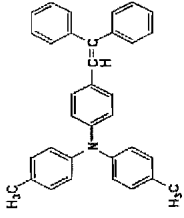
【0120】次いで先の保護層塗布液を円形スライドホッパーにて塗布して、110℃；90分加熱硬化し、乾燥膜厚2.0μmの保護層を形成して感光体1を作製した。

【0121】

【化9】

30

電荷輸送物質CT-1



【0122】感光体2の作製

KP-85.4（コロイダルシリカ含有、信越化学社製）1.0部、tert.-ブタノール8.0部を加えた後、酸化防止剤（例示化合物2-1）0.5部、電荷輸送基構造単位含有化合物（HCT-3）1.0部、硬化触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート0.5部を加えて溶解し保護層塗布液を感光体1の保護層塗布液に代えて用いた他は、感光体1と同様にして感光体2を作製した。

【0123】感光体3の作製

感光体1における保護層塗布液中のメチルトリメチキシラン/ジメチルジメチキシラン＝3.0部/1.6部にてメチルトリメチキシラン/ジメチルジメチキシラン/フェニルトリメチキシラン＝1.5部/1.6部/1.1.4部を用いた他は、感光体1と同様にして感光体3を作製した。

【0124】感光体4の作製

感光体1における保護層塗布液中のコロイダルシリカの代わりにコロイダルアンチモン（数平均粒径1.5nm、メタノール分散品、固形分30質量%）を用いた他は、感光体1と同様にして感光体4を作製した。

【0125】感光体5の作製

感光体1における保護層塗布液中のコロイダルシリカの代わりにジルコニアゾル（数平均粒径6.2nm、水分散品、固形分30質量%）を用いた他は、感光体1と同様にして感光体5を作製した。

【0126】感光体6の作製

感光体1における保護層塗布液中のコロイダルシリカの代わりにアルミナゾル（数平均粒径1.0nm、水分散品、固形分10質量%）を用いた他は、感光体1と同様にして感光体6を作製した。

【0127】感光体7の作製（比較例）

感光体1における保護層塗布液中のコロイダルシリカを用いない他は、感光体1と同様にして感光体7を作製した。

【0128】感光体8の作製（比較例）

感光体1における保護層塗布液中のコロイダルシリカの代わりに無粉末凝結シリカ（数平均粒径0.18μm）を用いた他は、感光体1と同様にして感光体8を作製した。

【0129】前記感光体1～8の作製に用いられたコロ

(17)

31

イダルシリカ等の黒点均粒粒子は透過型電子顕微鏡観察によって10000倍に拡大し、ランダムに100個の粒子を、次粒子として観察し、画像解析によってフェレ方向平均径としての測定値である。

(トナー)

スチレン-アクリル共重合樹脂
カーボンブラック
ワックス
シリカ微粉体
脂肪酸金属塩

上記スチレン-アクリル共重合樹脂、カーボンブラック、ワックスとを密練、溶解、粉砕して体積平均径が8.5μmの着色粒子を得た。この着色粒子にシリカ微粉体、脂肪酸金属塩を添加して混合したトナー（A～D）粒子を得た。

【0132】（キヤリア）粒子径70μmのアクリレ※

トナーNo.	脂肪酸金属塩	フロースター流出速度 (ml/sec)
A	ステアリン酸亜鉛	6.7×10^{-2}
B	ステアリン酸アルミニウム	6.4×10^{-4}
C	ステアリン酸マグネシウム	6.9×10^{-2}
D	ステアリン酸ナトリウム	1.0×10^{-3}

【0135】（3）画像形成装置
上記のようにして作製された感光体及び現像剤（トナー）を用いて表2に示したように組み合わせ、実施例1～6及び比較例1及び2を作製し、デジタル複写機「konica7050」の改造機に組み込み評価を行った。

【0136】被デジタル複写機のクリーニングのためにゴム硬度JISA70°、反発弾性25、厚さ2mm、自由長9mmのポリウレタン製弾性ゴムブレードを当接角20°で感光体の回転に対してカウンタ方向に、重り荷重方式で押圧力20g/cmで当接した。

【0137】更に繊維維太さ15デニール、繊維密度9.3×10²f/cm²のアクリル性導電性ブラシを直径6mmのSUS製の芯金に外径1.5mmになるように作製したローラーを前記ブレードの下部に食い込み量1mmになるように設置し、感光体に対し順方向に回転数500rpmで感光体と同速して動作するように設定した。また、このときブラシに対して食い込み量1mmになるように、トナーをはたき落とすためのSUS製のリッカーを設けた。

【0138】評価1

32

* 【0130】（2）現像剤の作製
下記トナー（A～D）とキヤリアよりなる現像剤（A～D）を調製した。

* 【0131】

100g
10g
4g
1g
(表1に種類と量を記載)

※樹脂結核授フェライトキヤリアを用いた。
【0133】（現像剤）上記トナー（A～D）とキヤリアをトナー濃度が5質量%となるように混合し前記トナー（A～D）に対応した現像剤（A～D）を得た。

【0134】

【表1】

33

実施例比較例	感光体No.	感光体平均表面粗さRa(μm)	トナーNo.	画像評価	感光体駆動トルク(kgf・cm)
実施例1	1	2.59	A	良好	3.3
実施例2	2	1.87	A	良好	3.9
実施例3	3	3.25	B	良好	3.1
実施例4	4	2.88	C	良好	3.6
実施例5	5	4.94	D	良好	3.2
実施例6	6	5.32	B	良好	3.4
比較例1	7	0.53	A	ブレードメクレ発生画像流れ	5.6
比較例2	8	17.8	A	紙粉フィリングによる画像はけ発生	3.0

【0143】本発明の感光体、即ち平均表面粗さ（R

a）が1.5nm以上感光体1～6は平均表面粗さ（R a）が0.53nmの感光体7に比し、感光体駆動トルクが低く、ブレードめくれも発生せず良好な画像が得られている。感光体8は平均表面粗さ（R a）が0.1μmを越えており、ブレードめくれは発生しないものの表面が荒れずいて、紙粉フィリングの発生が起っている。

【0144】実施例7

実施例1の現像剤にトナー1からステアリン酸を除いたトナーを用い、前記画像形成装置のブラシローラーのSUS製フリッカーの代わりに同一径のステアリン酸亜鉛棒を用いた以外は実施例1と同様にして1万コピーの複写評価を行い、複写画像の品質を評価した。

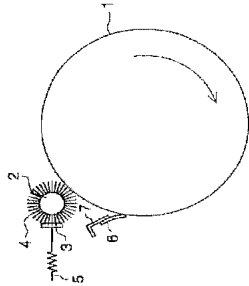
【0145】評価結果はブレードめくれの発生もなく、画質は良好であった。

【0146】

【発明の効果】以上の実施例より明らかなように、本発明の微細な平均表面粗さを有する電子写真感光体と現像剤、或いはクリーニング補助部材（ブラシローラー）から脂肪酸金属塩を供給することにより、高温高湿環境の下でも良好な電子写真画像を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】



(18)

34

【図1】脂肪酸金属塩の固形部材をブラシローラーのリッカーとして用いた例の断面図。

【図2】本発明の画像形成装置の1例としての電子写真画像形成装置の断面図。

【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 円筒状ブラシ支持体
- 3 フリッカー
- 4 ブラシローラー
- 5 ブラシローラー位置決め部材
- 6 クリーニングブレード
- 7 クリーニングブレード位置決め部材
- 50 感光体ドラム（又は感光体）
- 51 露光部
- 52 帯電器
- 53 像露光器
- 54 現像器
- 57 給紙ローラー
- 58 転写ローラー（転写器）
- 59 分離ブラシ（分離器）
- 60 定着装置
- 61 排紙ローラー
- 62 クリーニング器
- 70 プロセスカートリッジ

(61)

【2】

